

AA2017

III Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Santa Fe, Argentina. 31 de Julio al 3 de Agosto de 2017

Determinación espectrofotométrica de la deltametrina

L. I. Gimenez^a, A. M. M. Michellod^a, M. J. Jorge^a, A. N. Pila^a, A. G. Bordón^a, M. I. Profeta^a, J. M. Romero^a y **N. L. Jorge^a**

^aLaboratorio de Investigaciones en Tecnología Ambiental, IQUIBA-CONICET Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura Corrientes, Argentina. nelly.jorge@gmail.com.

Resumen

En la Provincia de Corrientes se concentra la mayor producción de plantas de interior del país, especialmente en el noroeste de la provincia. Esto se debe a la ausencia o baja ocurrencia de heladas en la zona que permite una producción a bajo costo al no ser necesario el uso de calefacción. En este tipo de cultivo se utilizan mucho la deltametrina, por ello se busco validar un método sencillo comparable con el de cromatografía gaseosa, para determinar la deltametrina en agua de riego o de consumo. Así, en este trabajo se propone un método espectrofotométrico para la determinación de deltametrina en agua de riego de la zona de cultivos de flores ubicada en el Departamento de Concepción de la provincia de Corrientes. Se prepararon soluciones de deltametrina en el rango de 0,025 y 1 mg/L en agua de riego. El espectro de absorbancia se exploró entre 210 y 700 nm. El máximo se encontró a 220 nm. Una curva de calibración en el intervalo de 0,025 a 1 mg / L, respondió a $A = (0,3246 \pm 0,0224) C + (0,0096 \pm 0,0068)$ con $R^2 = 0,999$. El % RSD fue 0.961 indicando buena repetibilidad para el procedimiento analítico. La precisión en la experiencia de recuperación fue de 99,0 - 109,6%. La comparación estadística utilizando el test t y el test F indica que no hay diferencias significativas entre la CG y los métodos espectrofotométricos, con un nivel de confianza del 95%. Los ensayos de especificidad y de precisión intermedia fueron satisfactorios. La química teórica cuántica se aplicó para determinar las energías de excitación teórica y compararla con la experimental, utilizando la teoría funcional de la densidad, B3LYP y la base 6-311G (d, p).

Palabras claves: UV, DFT, piretroide.

Introducción

El uso de productos agroquímicos está extendido por todas las regiones del mundo donde se quiera realizar cosechas importantes y de calidad. Se realiza pulverización sobre el suelo de un producto de síntesis química, en invernaderos con cultivos de flores, en dirección sudeste respecto de la capital correntina hacia el centro de la provincia, se puede arribar al departamento Concepción donde se encuentran cultivos de flores cortadas principalmente en la localidad de Santa Rosa -160 km de distancia de Corrientes Capital. Para el control de plagas en los cultivos de flores se utilizan diferentes métodos, incluyendo el control químico a base de piretroides, los cuales podrían estar causando daños a la salud de los trabajadores agrícolas, ya que estos insecticidas son neurotóxicos.

El análisis de contaminantes químicos en el agua suele ser menos prioritario que los análisis microbiológicos, debido a que los efectos adversos de las sustancias químicas se producen a largo plazo^{1,2}.

La contaminación del agua por plaguicidas se produce al ser arrastrados por el agua de los campos de cultivos hasta los ríos y lagunas donde se introducen en la cadena alimenticia. Los agroquímicos acumulados en el agua ponen en peligro la vida de vegetales y animales acuáticos. También se acumulan en los tejidos de algunos peces lo que impacta en la salud de los grandes consumidores.^{3,4}

Debido a ello es que existen reglamentaciones que establecen las concentraciones máximas permisibles de algunos plaguicidas en el agua lo que se conoce como Límite Máximo para Residuos de plaguicidas (LMR).

Para monitorear estos límites de residuos de plaguicidas se deben obtener muestras representativas y realizar el análisis en laboratorios especialmente dedicados a esta tarea, con analistas capacitados y utilizando metodologías desarrolladas y validadas bajo un sistema de gestión de calidad.

La calidad de los resultados obtenidos por el laboratorio depende de numerosos factores: humanos, instalaciones, equipos, métodos de ensayo, trazabilidad de las medidas, calibración y validación de métodos, muestreo, manipulación y gestión de muestra.

Para lograr asegurar la calidad de los resultados emitidos por el laboratorio, es necesario validar los métodos que se utilizan, de manera tal que los destinatarios se sientan satisfechos y confiados por los resultados proporcionados. La validación es la confirmación, a través del examen y el aporte de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto⁵ y se logra a partir de la obtención de parámetros de trabajo, mediante experimentación y documentación de resultados, para finalmente detallar y/o corregir el procedimiento. La validación se realiza a través de ensayos de recuperación de muestras fortificadas a distintas concentraciones de acuerdo a los niveles de acción para cada analito establecido por la autoridad competente; lo cual permite determinar la eficiencia del método.

Para el análisis rutinario, es deseable que la técnica sea simple, rápida y sensible. El método propuesto que es la espectrofotometría UV, reúne las características anteriores.

En este trabajo se propone y se valida una metodología analítica que utiliza la espectrofotometría UV para detectar el agroquímico deltametrina en agua de riego y de consumo. Los parámetros evaluados fueron: especificidad, linealidad, precisión, exactitud y límites de detección y cuantificación.^{6,7,8}

Materiales y métodos

Reactivos y muestras

Se trabajó con una formulación de deltametrina. Las soluciones madre fueron preparadas en concentraciones cercanas a 50 mg/L en metanol y almacenadas en frascos ámbar a -20°C. El agroquímico se preparó en agua de riego, tomando diferentes volúmenes de la solución madre hasta obtener un rango de concentraciones entre 0,025 y 1 mg/L. Esta solución se almacenó en frasco ámbar a -20°C. Los solventes empleados en este estudio fueron grado HPLC. Para los ensayos de extracción se utilizaron cartuchos de extracción en fase sólida marca Agilent

Equipo

Espectrofotómetro S26, UV-Visible marca Boeco rango 190-900 nm

Extracción de insecticidas piretroides en agua

La metodología empleada para el proceso de extracción de insecticidas piretroides fue la extracción en fase sólida (SPE).

Se realizó empleando el siguiente procedimiento: 30 mL de agua se pasó por cartuchos de C-18. Una vez que la muestra se pasó se eluyó con 1 mL de metanol (J.T. Baker, grado HPLC). El eluato se leyó a 220 nm en Espectrofotómetro S26, UV-Visible.

Resultados y discusión

Validación de la metodología

Se evaluó la especificidad de la metodología mediante la comparación de blancos de matriz y blancos de matriz fortificados; además, para evaluar la exactitud y la precisión se fortificaron muestras de agua de riego a cuatro diferentes concentraciones equivalentes de la curva de calibración. Para evaluar la precisión intermedia se analizaron muestras fortificadas a las cuatro concentraciones, en diferentes periodos de tiempo.

Especificidad

La comparación entre el blanco de matriz obtenido y el blanco fortificado (concentración más baja de la curva de calibración) mostró que cumple con los parámetros que establece la guía de validación de métodos analíticos de la Unión Europea⁹.

Efecto matriz

En el análisis de agroquímicos, el efecto matriz se define como la variación de la respuesta espectrofotométrica inducida por los compuestos de la matriz¹⁰. Se evaluó el efecto matriz mediante la comparación de curvas de calibración realizadas en solvente y en blanco de matriz. Los resultados de estos ensayos se evaluaron mediante el cálculo del porcentaje de efecto matriz (relación áreas matriz-solvente) y análisis de covarianza¹⁰. En la evaluación se observó que la deltametrina presenta un porcentaje de efecto matriz inferiores de 73%.

Linealidad

De acuerdo con los resultados de efecto matriz obtenidos, la linealidad de la metodología fue evaluada mediante la preparación de las curvas de calibración en blanco de matriz¹⁰. La Tabla 1 y la Figura 1 muestran los rangos de concentración evaluados y los parámetros de regresión (pendiente, intercepto y coeficiente de correlación).

Figura 1. Curva de Calibración de patrones en blanco de matriz para la deltametrina

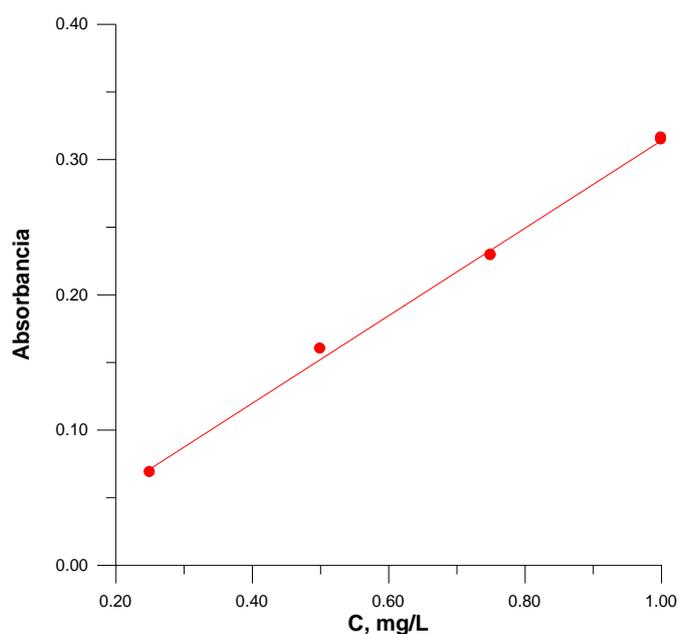


Tabla 1. Rango de concentración y parámetros de regresión obtenidos

Pesticida	Rango de concentración mg/L	Pendiente	Intercepto	Coefficiente de correlación
Deltametrina	0,25-1,00	0,3237±0,0224	0,0096±0,0068	0,998

El primer aspecto que se evaluó de la linealidad fue la significancia de la regresión lineal. Mediante un análisis de varianza se estableció la validez del modelo $y = mx + b$ con $\alpha = 0,05$; por consiguiente, las curvas de calibración se ajustan efectivamente al modelo planteado. Una vez que se estableció la significancia del modelo, se determinó si los parámetros m y b son estadísticamente iguales a cero, mediante una prueba t . Se encontró que, la pendiente es estadísticamente diferente de cero ($\alpha = 0,05$); y que el intercepto es estadísticamente distinto a cero ($\alpha = 0,05$), lo cual implica que es indispensable emplear el intercepto en el momento de la cuantificación. Otro aspecto evaluado corresponde a la correlación entre las variables X y Y , (concentración y respuesta de la espectroscopía). Para esta evaluación se aplicó una prueba t , la cual indicó que el coeficiente de correlación es estadísticamente igual a 1 ($\alpha = 0,05$). De igual manera, se realizó una prueba de falta de ajuste o desvío de linealidad cuyo objetivo es evaluar los rangos de concentración en los cuales se elaboró la curva y determinar si se presentan desvíos a concentraciones altas o bajas de la respuesta en función de la concentración. Esta prueba reveló que no se presentó desvíos de linealidad ($\alpha = 0,05$).

Precisión

La precisión de la metodología se evaluó con estudios de repetibilidad y de precisión intermedia, aplicando la determinación del coeficiente de variación (%CV). La Tabla 2 presenta los %CV, se obtuvieron %CV inferiores del 4 %, lo cual indica que la dispersión es bastante baja. En cuanto a los valores obtenidos para precisión intermedia, se observa poco aumento de la dispersión. Con lo cual podemos decir que no hay perturbaciones en las respuestas de espectrofotometría y podemos concluir que la precisión de la metodología no varía en función de la concentración

Tabla 2. Parámetros correspondientes a repetibilidad para deltametrina

C [mg/L]	Repetibilidad	Precisión Intermedia
	%CV	%CV
0,025		2,9
0,25	3,1	
0,5	3,7	
0,75	3,4	
1,0	3,2	
2,0		4,3

Exactitud

Este parámetro de validación se evaluó determinando el porcentaje de recuperación mediante la fortificación de muestras a tres diferentes concentraciones,

a las que se les aplicó el proceso de extracción. Debido a que se presentó homogeneidad de varianzas, es posible promediar los porcentajes de recuperación obtenidos en los diferentes niveles de concentración. La figura 2 muestra los porcentajes obtenidos.

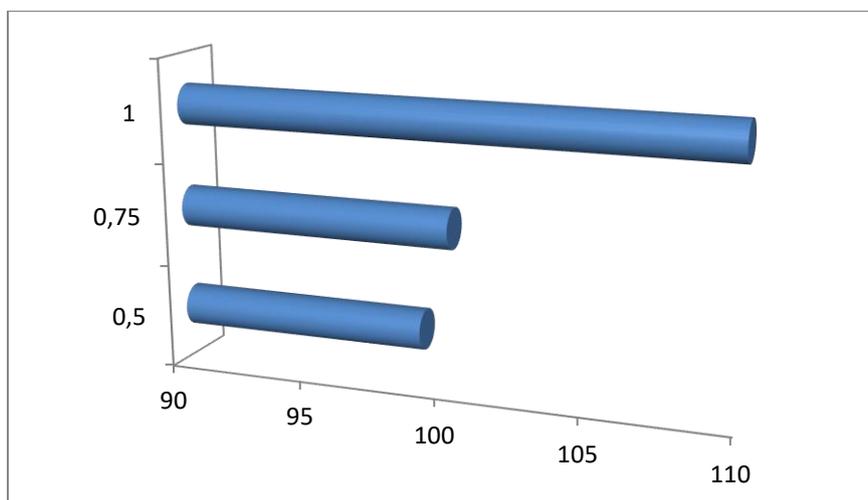


Figura 2 Porcentajes de recuperación de la deltametrina

Límites de detección y cuantificación

El método fue lineal en el rango de las concentraciones estudiadas. Los límites de detección (LOD) y los límites de cuantificación (LOQ) alcanzaron valores de 0,0010 y 2,0 mg / L respectivamente. Se calcularon de la siguiente manera:

$$\text{LOD} = y_A + 3 \cdot s_A \text{ Ec. 1}$$

$$\text{LOQ} = y_A + 10 \cdot s_A \text{ Ec. 2}$$

Dónde: y_A : intercepto; s_A : desviación de la intercepción

Conclusiones

Los resultados de la validación realizada mostraron que la exactitud de la metodología desarrollada para el análisis de deltametrina en agua de riego era adecuada, expresada como porcentaje de recuperación entre el 99 y 109,9%. En la evaluación de la precisión como repetitividad, presentó coeficientes de variación inferiores al 5% recomendado.

En la evaluación del efecto matriz se evidenció la presencia de este, en modo positivo ya que en la evaluación de la linealidad se determinó que fue adecuada para todos los rangos de concentración evaluados.

Referencias

- 1.OMS (Organización Mundial de la Salud) Chemical safety of drinking water: Assesing priorities for risk management . (Consulta, abril 2010). Disponible en: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/dwchem_safety/en/index.html.
- 2.U.S. EPA (Environmental Protection Agency). Estándares del reglamento Nacional Primario de Agua Potable. (Consulta, abril 2010). Disponible en: <http://www.epa.gov/safewater/agua/estandares.html>.
- 3.Departamento de Sanidad. Gobierno Vasco. Vigilancia de la contaminación química de los alimentos en la Comunidad Autónoma del País Vasco 1990-1995. Ed. Dic. 1996

L. I. Gimenez, A. M. M. Michellod, M. J. Jorge, A. N. Pila, A. G. Bordón, M. I. Profeta, J. M. Romero y N. L. Jorge

4. OMS (Organización Mundial de la Salud): Enfermedades relacionadas con el agua. (consulta, abril 2010). Disponible en http://www.who.int/water_sanitation_health/diseases/es
5. Norma Argentina IRAM 301* ISO/IEC 17025 Cuarta edición 2005-09-05: Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración
6. Guía para validación de métodos de ensayo. Organismo Argentino de Acreditación. Fecha de entrada en vigencia: 11 de junio de 2008
7. Quality control Procedures for Pesticide Residues Analysis. Document N° SANCO/10476/2003/f/February/2004
8. Expresión de la incertidumbre de la medida en las calibraciones/ensayos. Organismo Argentino de Acreditación. Fecha de entrada en vigencia: 24 de octubre de 2007
9. SANCO. Method Validation and quality Control Procedures for pesticide residues analysis in food and feed. 2009. [citado: 2011 22 julio];
Disponible en http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resources/qualcontrol_en.pdf
10. Hadi, S.C. Regression Analysis by Example. 4th ed. New Jersey, John Wiley & Sons. 2006. p. 129.